

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 692 524 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.01.1996 Patentblatt 1996/03

(51) Int. Cl.⁶: **C09C 1/30**, **C04B 22/06**,
A61K 6/02

(21) Anmeldenummer: **95105417.0**

(22) Anmeldetag: **11.04.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(30) Priorität: **11.07.1994 DE 4424044**

(71) Anmelder: **Heraeus Quarzglas GmbH**
D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Werdecker, Waltraud**
D-63456 Hanau (DE)

- **Gerhardt, Rolf**
D-63546 Hammersbach (DE)
- **Schaper, Hartwig, Dr.**
D-63741 Aschaffenburg (DE)
- **Englisch, Wolfgang, Dr.**
D-65779 Kelkheim (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
D-63450 Hanau (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuregranulat und Verwendung des so hergestellten Granulats**

(57) Es sind Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuregranulat durch Mischen von Kieselsäurepulver mit einer Flüssigkeit bekannt. Um ausgehend hiervon ein Verfahren für die Herstellung eines rieselfähigen Granulats mit hoher Schüttdichte und mit definierter Teilchengrößenverteilung bereitzustellen, das staubarm und gut handhabbar ist und sich als Ausgangsmaterial für Quarzglasprodukte eignet, wird vorgeschlagen, daß das Mischen eine erste Mischphase, in der das Mischgut unter Bildung einer grobkörnigen Masse einer langsamen Mischbewegung unterworfen wird, und eine zweite Mischphase, in der unter Zerkleinerung und Verdichtung der grobkörnigen Masse durch eine gesteigerte Mischbewegung eine feinkörnige Masse gebildet wird, umfaßt, wobei mindestens während der zweiten Mischphase der Gehalt an Kieselsäurepulver im Mischgut auf mindestens 75 Gew.-% eingestellt wird.

EP 0 692 524 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuregranulat durch Mischen von Kieselsäurepulver mit einer Flüssigkeit.

Kieselsäurepulver sind mittels Gasphasen-Reaktionen, wie beispielsweise durch Hydrolyse von siliziumhalogeniden oder von siliziumorganischen Verbindungen, oder mittels Sol-Gel-Verfahren herstellbar. Sie fallen beispielsweise bei der Herstellung von synthetischem Quarzglas auch als Nebenprodukt in großen Mengen an. Ihre Wiederverwertung ist aber problematisch. Zwar zeichnen sich diese Kieselsäurepulver durch eine sehr hohe Reinheit aus, wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihrer geringen Schüttdichte lassen sie sich aber nur schwer handhaben und nicht ohne weiteres mittels bekannter Verfahren zu durchsichtigen, blasenarmen Quarzglaskörpern aufschmelzen.

Um die Handhabung des feinkörnigen Kieselsäurepulvers zu erleichtern und um das Pulver für die Herstellung von Gegenständen aus Quarzglas mittels üblicher Herstellungsverfahren aufzubereiten, wird in der EP-B1 0 335 875 vorgeschlagen, die BET-Oberfläche des Kieselsäurepulvers zu verringern, indem das Kieselsäurepulver unter Ausbildung einer krümeligen Masse mit Wasser gemischt, das benetzte Pulver getrocknet und das getrocknete Pulver anschließend zerkleinert, gesiebt und getempert wird.

Ein ähnliches Verfahren ist auch aus der US-Patentschrift 4,042,361 bekannt. Bei dem dort beschriebenen Aufbereitungsverfahren für synthetisches Kieselsäurepulver wird dieses mit Wasser gemischt, das benetzte Pulver getrocknet und anschließend bei einer Temperatur zwischen 1000 °C und 1400 °C getempert. Das so hergestellte Granulat ist als Einsatzmaterial für die Herstellung von Quarzglas-Tiegeln im Schlickergieß-Verfahren geeignet.

In der Druckschrift JP 62-202827 wird zur Herstellung von Kieselsäuregranulat vorgeschlagen, Kieselsäurepulver mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 0,1 µm mit natriumhaltiger wäßriger Lösung zu mischen und zu trocknen, wobei Agglomerate zwischen 50 und 500 µm entstehen. Diese Agglomerate werden anschließend gesintert und verglast.

Aus der DD-A7 291 445 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselglas-Schmelzgranulats bekannt, wobei als Ausgangsmaterial lepidoides Kieselsäure eingesetzt wird, die auf eine Korngröße unter 60 µm fein zerkleinert, anschließend bei 950 °C bis 1200 °C entwässert, dann mittels eines Siebgranulators nach Zugabe einer 1%-igen Polyvinyl-Alkohollösung in Granalien mit Korngrößen von weniger als 1 mm Durchmesser überführt wird.

In der DE-PS 34 06 185 wird für die Tablettierung von pyrogen hergestellten Siliziumdioxidpartikeln vorgeschlagen, eine Mischung aus dem pyrogen hergestelltem Oxid, Bindemittel, Wasser und Gleitmittel zu homogenisieren, durch ein Sieb zu drücken, das so erhaltene Granulat zu trocknen bis es eine für die Verpres-

sung ausreichende Festigkeit hat, anschließend dieses Granulat zu Preßlingen zu verpressen und diese bei 600 °C bis 850 °C zu sintern.

Aus der EP-A1 0 578 553 ist ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Körnung mittels einer Sol-Gel-Methode bekannt, bei der zunächst eine wäßrige Suspension aus Kieselsäure-Pulver hergestellt, diese geliert und anschließend durch Mikrowelle getrocknet und zerteilt wird. Die geeignete Kornfraktion wird danach abgesiebt.

Die bekannten Verfahren weisen eine Vielzahl von Verfahrensschritten auf, die erforderlich sind, um eine geeignete Korngrößenverteilung, eine ausreichende Verdichtung und Rieselfähigkeit des Granulate zu erzielen. Insbesondere ist auch der Trockenschritt mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Herstellung eines rieselfähigen Granulats mit hoher Schüttdichte und mit definierter Teilchengrößenverteilung bereitzustellen, das staubarm und gut handhabbar ist und sich als Ausgangsmaterial für Quarzglasprodukte eignet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Mischen eine erste Mischphase, in der das Mischgut unter Bildung einer grobkörnigen Masse einer langsamen Mischbewegung unterworfen wird, und eine zweite Mischphase, in der unter Zerkleinerung und Verdichtung der grobkörnigen Masse durch eine gesteigerte Mischbewegung eine feinkörnige Masse gebildet wird, umfaßt, wobei mindestens während der zweiten Mischphase der Gehalt an Kieselsäurepulver im Mischgut auf mindestens 75 Gew.-% eingestellt wird. Das langsame Mischen ermöglicht das Herstellen einer Suspension mit einem zunächst hohen Flüssigkeitsanteil, die aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften ohne hohen Energieaufwand eine gute Durchmischung des Mischgutes gewährleistet und die beispielsweise nach und nach mit Kieselsäurepulver angereichert werden kann. Durch die zunächst langsame Mischbewegung während der ersten Mischphase kann leicht staubendes Kieselsäurepulver in die Flüssigkeit oder in das im Mischbehälter bereits vorhandene Mischgut schonend eingearbeitet werden. Dabei entsteht eine grobkörnige, krümelige Masse. Durch die Intensivierung der Mischbewegung in der zweiten Mischphase wird diese grobkörnige Masse durch Zerkleinerung der Körnung und Verdichtung der einzelnen Körner zu einer feinkörnigen Masse umgebildet. Die Zerkleinerung der Körnung und die Verdichtung der neu gebildeten feineren Körnung beruhen auf einer erhöhten Schlag- und Scherbeanspruchung des Mischgutes. Diese mechanischen Kräfte wirken jedoch in diesem Sinne nur bis zu einer bestimmten endlich kleinen Korngröße. Nach einer gewissen Mischdauer erfolgt keine weitere wesentlich Zerkleinerung mehr. Die Korngröße und die Verdichtung der feinkörnigen Masse sind daher in etwa einheitlich, wobei die mittlere Korngröße und die erzielte Verdichtung im wesentlichen von der Energie der Mischbewegung in der zweiten Mischphase abhängen. Die durch

die beschleunigte Mischbewegung erzeugte Verdichtung des Mischgutes trägt zu einer hohen Schüttdichte des Kieselsäuregranulats bei. Weiterhin ermöglicht das Mischen in zwei definierten Mischphasen die Einstellung eines hohen Feststoffgehaltes im Mischgut. Dadurch, daß der Gehalt an Kieselsäurepulver mindestens während der zweiten Mischphase auf 75 Gew.-% oder mehr eingestellt wird, wird eine zusätzlich Verdichtung der feinkörnigen Masse erreicht.

Die so hergestellten Kieselsäuregranulate weisen bereits eine so hohe Schüttdichte bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit auf, daß sie leicht handhabbar und einsetzbar sind. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Granulierung ohne Zusatz von Bindemitteln erfolgen kann. Derartige Bindemittel, die häufig Alkalimetalle enthalten, sind insbesondere für Hochtemperaturanwendungen der aus dem Granulat herstellbaren Quarzglasbauteile oder für Anwendungszwecke in der Halbleitertechnik schädlich. Aufgrund ihres geringen Flüssigkeitsgehaltes und ihrer hohen Dichte sind die erfindungsgemäß hergestellten Kieselsäuregranulate auch mit relativ geringem Energieaufwand zu trocknen. Sie besitzen gute Sintereigenschaften und sind mit den für Quarzglasrohstoffe üblichen Reinigungs- und Sinterverfahren zu hochwertigen Quarzglasprodukten verarbeitbar.

Aufgrund der guten Fließfähigkeit des Mischgutes während der ersten Mischphase werden dabei in das Mischgut eingebrachte Dotiermittel, wie beispielsweise pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid, sehr schnell und gleichmäßig verteilt.

Eine besonders hohe Verdichtung wird erreicht, indem die Mischbewegung von der ersten zur zweiten Mischphase um mindestens 50 %, vorzugsweise um 100 % oder mehr gesteigert wird. Als günstig hat es sich erwiesen, wenn die Steigerung der Mischbewegung derart ist, daß beim Übergang von der ersten zur zweiten Mischphase im Inneren der Körnung vorhandene Flüssigkeit an der Oberfläche der Körner austritt. Dort läßt sich diese Flüssigkeit, sofern gewünscht, leicht abbinden. Vorteilhafterweise wird die Dauer der zweiten Mischphase so gewählt, daß sie nach dem Austreten der Flüssigkeit aus der Kieselsäurekörnung im wesentlichen beendet ist.

Bevorzugt wird die Mischbewegung in einem Mischgutbehälter mit rotierendem Wirblerwerkzeug erzeugt, dessen Umfangsgeschwindigkeit während der ersten Mischphase auf einen Wert im Bereich von 15 m/s bis 30 m/s, und in der zweiten Mischphase auf 30 m/s oder mehr eingestellt wird. Zur Erzeugung einer hohen Verdichtung und einer einheitlichen Korngrößenverteilung hat es sich als besonders günstig herausgestellt, in der zweiten Mischphase das Mischgut einer intensiven Misch- und Schlagbeanspruchung unter Verwendung eines Intensivmischers zu unterwerfen.

Kieselsäuregranulate mit besonders hoher Schüttdichte und besonders geringem Feuchtigkeitsgehalt werden erhalten, wenn der Gehalt an Kieselsäurepulver während der ersten Mischphase bereits mindestens 70

% beträgt. Dies erleichtert die nachfolgende Verdichtung und die Einstellung des erforderlichen Feststoffgehaltes in der zweiten Mischphase.

Als günstig hat es sich herausgestellt, unmittelbar vor oder während der zweiten Mischphase dem Mischgut Kieselsäurepulver zuzugeben. Die schnellere Mischbewegung erlaubt eine Erhöhung der Viskosität des Mischgutes während der zweiten Mischphase, ohne daß die Durchmischung des Mischgutes und die Verdichtung der Körnung dadurch wesentlich erschwert würden.

Bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der das Mischen eine dritte Mischphase umfaßt, vor oder während der dem Mischgut Kieselsäurepulver zugegeben wird, wobei beim Übergang von der zweiten auf die dritte Mischphase die Mischbewegung nicht wesentlich geändert wird. Dadurch bleibt der vorher eingestellte Verdichtungsgrad des Mischgutes und die vorgegebene mittlere Korngrößenverteilung erhalten. In den vorangehenden Mischphasen an die Oberfläche der Körner ausgetretene Feuchtigkeit kann durch die Zugabe von weiterem Kieselsäurepulver abgepulvert werden. Durch das "Abpulvern" wird die Agglomeration des feuchten Granulats verhindert und dessen Rieselfähigkeit verbessert. Gleichzeitig wird durch die Zugabe von Kieselsäurepulver eine weitere Erhöhung des Feststoffgehaltes im Mischgut erreicht.

Es hat sich als günstig erwiesen, die mittlere Korngröße der grobkörnigen Masse auf einen Wert im Bereich von 1 mm bis 4 mm und die der feinkörnigen Masse auf einen Wert von weniger als 1 mm, vorzugsweise auf 90 µm bis 350 µm, einzustellen. Die Einstellung der Korngröße erfolgt über den Flüssigkeitsgehalt des Mischgutes und, insbesondere in der zweiten Mischphase über die Intensität der Mischbewegung.

Um fließfähige Kieselsäuregranulate mit hoher Schüttdichte zu erzeugen hat sich als Ausgangsmaterial amorpher Kieselsäurestaub mit einer mittleren Korngröße von weniger als 1 µm und mit einer BET-Oberfläche von mehr als 40 m²/g als besonders geeignet erwiesen.

Vorteilhafterweise wird zur Erzielung einer hohen chemischen Reinheit des Kieselsäuregranulats entmineralisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 1 µS eingesetzt.

Überraschend hat sich das erfindungsgemäße Kieselsäuregranulat als besonders gut geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von anorganischen Füllstoffen, zum Beispiel in Dentalmaterialien erwiesen. Derartige Materialien werden beispielsweise als feinteilige Füllstoffe in organischen Kunststoffen in der Dentalechnik eingesetzt. Das erfindungsgemäße Kieselsäuregranulat ist aufgrund seiner Größe und seiner hohen Verdichtung (um ca. das 10-fache des Ausgangs-Kieselsäurepulvers) staubarm und gut handhabbar. Es läßt sich beim Einarbeiten leicht verreiben und gleichmäßig verteilen. Zur Entfernung der Restfeuchte kann es bei Temperaturen zwischen 80 °C und 600 °C getrocknet werden, ohne daß es sich in seiner Struktur und Rieselfähigkeit verändert. Um eine leichte Verfesti-

gung zu erreichen, wie sie beispielsweise für die Anwendung als Füllstoff im Dentalbereich sinnvoll ist, ist eine Temperaturbehandlung um 900 °C vorteilhaft. Bei einer entsprechenden Anpassung der Korngrößenverteilung ist das Granulat aber auch für den Einsatz als Katalysatorträger mit hoher Abriebfestigkeit geeignet. Hierfür hat sich eine Temperaturbehandlung des Granulats im Bereich zwischen 1000 °C und 1200 °C als günstig herausgestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Durch Mischen von 14 kg eines amorphen Kieselsäurestaubes mit Teilchengrößen von 10 nm bis 100 nm und einer spezifischen Oberfläche von etwa 70 m²/g mit 17 kg entmineralisiertem Wasser, das eine elektrische Leitfähigkeit von 0,1 µS aufweist, wird in einem Schnellmischer mit azentrisch ausgebrachtem Stiftwerkzeug eine wäßrige Suspension hergestellt. Der Schnellmischer wird dabei mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 750 U/min (das entspricht einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s) betrieben. In die Suspension werden weitere 28 kg amorphen Kieselsäurestaubes eingerührt. Nach einer Mischdauer von ca. 3 Minuten liegt das Mischgut als körnige Masse mit einem mittleren Korndurchmesser von weniger als 4 mm vor.

In einer zweiten Mischphase werden dem Mischgut weitere 11 kg amorpher Kieselsäurestaub zugegeben und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Stiftwerkzeuges auf 1500 U/min (entspricht einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 31,4 m/s) verdoppelt. Dabei findet eine Schlag- und Scherbeanspruchung der körnigen Masse statt, die zu einer Zerkleinerung und Verdichtung der Körnung führt. Gleichzeitig wird ein Teil des Wassers an die Oberfläche der Körnung ausgepreßt. Das Austreten des Wassers an die Oberfläche ist nach ca. 20 Minuten beendet. Um ein Verkleben der so erzeugten feinkörnigen Masse durch das ausgepreßte Wasser zu verhindern, werden bei weiterhin mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 U/min rotierendem Stiftwerkzeug weitere 2 kg Kieselsäurestaub dem Mischgut hinzugegeben um damit die Oberfläche der Körnung innerhalb einer Mischdauer von ca. 15 Sekunden gleichmäßig abzapudern.

Das so erzeugte feinkörnige Granulat ist fließfähig, bindemittelfrei und hat eine definierte Teilchengrößenverteilung. Diese liegt im Bereich von 90 µm bis 350 µm. Es weist eine hohe Festigkeit auf und ist daher leicht handhabbar. Es hat eine Restfeuchte von weniger als 24 Gew.-%. Nach Entfernen der Restfeuchte und gegebenenfalls einer Teilverfestigung bei niedrigen Temperaturen ist es unmittelbar als "temporäres" Granulat für die Herstellung von anorganischen Füllstoffen, etwa in Dentalmaterialien oder als sinteraktiver Syntheserohstoff, beispielsweise für die Mullitherstellung, einsetzbar. Hierzu wird das Granulat unmittelbar beim Einarbeiten zerrieben.

Durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 1000 °C bis 1200 °C läßt sich das Granulat weiter verfestigen, ohne daß die spezifische

Oberfläche wesentlich abnimmt. Ein derartiges Granulat, das ein großes Porenvolumen aufweist, ist beispielsweise für die Herstellung von Katalysatorträgern gut geeignet.

Durch eine Temperaturbehandlung bei Temperaturen oberhalb von ca. 1350 °C läßt sich die spezifische Oberfläche des Granulats auf Werte von weniger als 1 m²/g verringern. Ein derartiges Granulat ohne offene Poren ist als Einsatzmaterial für die Herstellung von Quarzglas geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuregranulat durch Mischen von Kieselsäurepulver mit einer Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen eine erste Mischphase, in der das Mischgut unter Bildung einer grobkörnigen Masse einer langsamen Mischbewegung unterworfen wird, und eine zweite Mischphase, in der unter Zerkleinerung und Verdichtung der grobkörnigen Masse durch eine gesteigerte Mischbewegung eine feinkörnige Masse gebildet wird, umfaßt, wobei mindestens während der zweiten Mischphase der Gehalt an Kieselsäurepulver im Mischgut auf mindestens 75 Gew.-% eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischbewegung von der ersten zur zweiten Mischphase um mindestens 50 %, vorzugsweise um 100 % oder mehr gesteigert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischbewegung beim Übergang von der ersten zur zweiten Mischphase derart gesteigert wird, daß im Inneren der Körnung vorhandene Flüssigkeit an die Oberfläche der Körner tritt, wobei die Dauer der zweiten Mischphase so gewählt wird, daß der Austritt der Flüssigkeit im wesentlichen beendet ist
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischbewegung in einem Mischgutbehälter mit rotierendem Wirblerwerkzeug erzeugt wird, dessen Umfangsgeschwindigkeit während der ersten Mischphase auf einen Wert im Bereich von 15 m/s bis 30 m/s, und in der zweiten Mischphase auf 30 m/s oder mehr eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Mischphase das Mischgut einer intensiven Misch- und Schlagbeanspruchung unter Verwendung eines Intensivmischers unterworfen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der

Gehalt an Kieselsäurepulver während der ersten Mischphase mindestens 70 % beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor oder während der zweiten Mischphase dem Mischgut Kieselsäurepulver zugegeben wird. 5

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen eine dritte Mischphase umfaßt, vor oder während der dem Mischgut Kieselsäurepulver zugegeben wird, wobei beim Übergang von der zweiten auf die dritte Mischphase die Mischbewegung nicht wesentlich geändert wird. 10
15

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der grobkörnigen Masse auf einen Wert im Bereich von 1 mm bis 4 mm und die der feinkörnigen Masse auf einen Wert von weniger als 1 mm, vorzugsweise von 90 µm bis 350 µm, eingestellt wird. 20

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kieselsäurepulver amorpher Kieselsäurestaub mit einer mittleren Korngröße von weniger als 1 µm und mit einer BET-Oberfläche von mehr als 40 m²/g eingesetzt wird. 25
30

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 1 µS eingesetzt wird. 35

12. Verwendung eines nach den Ansprüchen 1 bis 11 hergestellten Kieselsäuregranulats als Ausgangsmaterial für die Herstellung von anorganischen Füllstoffen in Dentalmaterialien. 40

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulats mittels einer Temperaturbehandlung im Bereich um 900 °C verfestigt wird. 45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 5417

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	CA-A-1 153 507 (SKW CANADA) * Anspruch 1 *	1	C09C1/30 C04B22/06 A61K6/02
D,A	US-A-4 042 361 (P. P. BIHUNIAK ET AL.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09C C04B A61K C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	28. September 1995		Van Bellingen, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (POL/COM)